

UNSATURATED RESIN COMPOSITION POLYMERIZABLE BY ACTIVE ENERGY RAY AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Patent Number: JP3237113
Publication date: 1991-10-23
Inventor(s): IWAZAWA NAOZUMI
Applicant(s):: KANSAI PAINT CO LTD
Requested Patent: JP3237113
Application Number: JP19900034835 19900215
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F299/00 ; C08F2/48 ; C08F299/00 ; C08K9/04 ; C09D5/00
EC Classification:
Equivalents: JP2804582B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject resin composition having excellent curability and giving a coating film having excellent mechanical properties, etc., by reacting colloidal silica dispersed in an organic solvent and a compound containing an alicyclic epoxy group and an unsaturated group polymerizable with active energy rays in the presence of metallic chelate, etc.

CONSTITUTION: Colloidal silica (preferably having 0.005-0.1 μm average particle diameter) dispersed in an organic solvent (e.g. methyl alcohol) is reacted with a compound having an alicyclic epoxy group and at least an unsaturated group polymerizable by active energy rays [e.g. a compound expressed by the formula (R1 is H or methyl; R2 is 1-6C bifunctional aliphatic saturated hydrocarbon group)] in the presence of a metallic chelate (e.g. diisopropoxyethyl acetoacetatealuminum) and/or metallic alkoxide (e.g. aluminum triisopropoxide) to afford the aimed resin composition. Furthermore, said composition is mixed with another composition to afford a curable composition suitable for coating material, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BC

epoxy polymers

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-237113

⑮ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 299/00	MRM	6917-4 J
2/48	MDK	8215-4 J
299/00	MRV	6917-4 J
C 08 K 9/04	KCP	7167-4 J
C 09 D 5/00	PNW	6904-4 J
// C 08 F 20/32	MMP	7242-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)10月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物及びそれを含む硬化性組成物

⑯ 特 願 平2-34835

⑰ 出 願 平2(1990)2月15日

⑱ 発 明 者 岩 沢 直 純 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物及びそれを含む硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

① 有機溶剤中に分散したコロイダルシリカ(A)と、1分子中に1個の脂環式エポキシ基及び1分子中に1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を有する化合物(B)とを金属キレート及び/又は金属アルコキシドの存在下で反応して得られる活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物。

② 第1項に記載の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を脱溶剤して得られる粉末状の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物。

③ 第1項及び第2項に記載の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物を必須成分として含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物及び活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

(従来の技術及びその問題点)

従来、光硬化性組成物として無機フィラーを配合した組成物が使用されている。該無機フィラーは硬度及び耐熱性などの物性に優れた光硬化被膜を得るために多量に配合される。しかしながら該組成物は無機フィラーにより光透過性が低下するために被膜の硬化性が悪くなったり、また、被膜が脆く、ポーラスなものとなり被膜の機械的性質、耐水性、付着性、耐薬品性などが劣るという欠点があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、コロイダルシリカと脂環式エポキシ基及び活性エネルギー線重合性不飽和基を有する化合物とを金属キレート及び/又は金属アルコキシドの存在下で反応させるとコロイダル

シリカ成分中のシラノール基と脂環式エポキシ基との反応を容易に行なうことができ、しかもこのものを用いて得られる硬化性組成物は活性エネルギー線照射による硬化が優れ、また、形成被膜の機械的性質、耐水性、耐薬品性、付着性などが優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

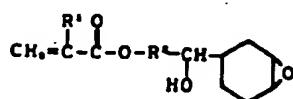
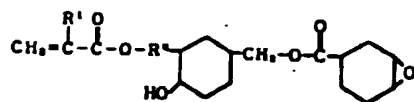
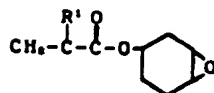
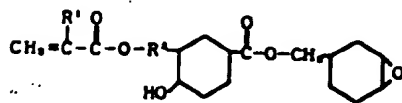
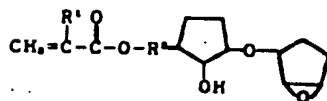
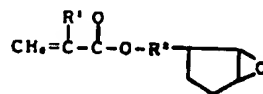
即ち、本発明は有機溶剤中に分散したコロイダルシリカ(A)と、1分子中に1個の脂環式エポキシ基及び1分子中に1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を有する化合物(B)とを金属キレート及び/又は金属アルコキシド(以下これらのものを「金属化合物(C)」と略す。)の存在下で反応して得られる活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物(以下、「樹脂(I)」と略す。)、更に、このものを脱溶剤して得られる粉末状の活性エネルギー線重合性不飽和樹脂組成物(以下、「樹脂(II)」と略す。)及びこれらの樹脂組成物を必須成分として含有する活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

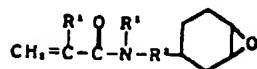
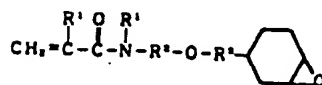
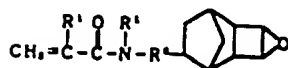
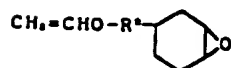
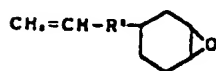
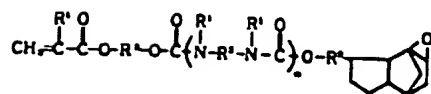
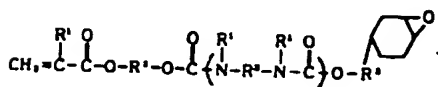
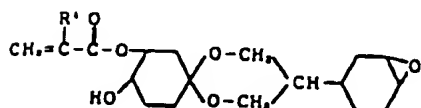
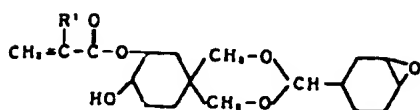
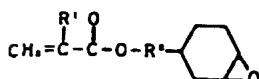
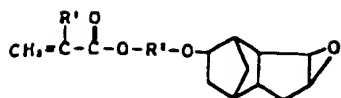
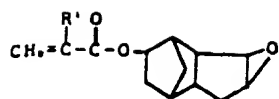
ブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどの如きエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミドの如きアミド類；アセトニトリルの如きニトリル類などが挙げられる。また上記した以外の有機溶剤、例えば芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類などのものも組合わせて使用できる。

本発明樹脂(I)で使用する化合物(B)は、1分子中に1個の脂環式エポキシ基と1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を有する化合物である。活性エネルギー線重合性不飽和基としては可視光線、紫外線、電子線などの活性エネルギー線で活性化し重合反応を起こす基であれば、特に制限なしに選択して使用できる。具体的にはビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基などが挙げられる。

本発明樹脂(I)で使用するコロイダルシリカ(A)は、粒子表面にシラノール基を有するシリカ粉末を有機溶剤中に分散させた平均粒子径約0.005 μ ～0.1 μ のものが使用できる。平均粒子径が約0.1 μ より大きいと硬化物が白濁したり、沈降安定性が低下したりするという恐れがあり、他方、平均粒子径が約0.005 μ より小さいと組成物の粘度が高くなって取り扱いが困難となるので好ましくない。該有機溶剤としては、シリカを安定に分散させるものであれば、特に制限されずに使用できる。好ましい具体例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、n-ヘプチルアルコールなどの如きC₁～の1価アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの如き多価アルコール類、；エチルセロソル

化合物(B)の代表例としては、下記したもの挙げられる。





〔各一般式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭

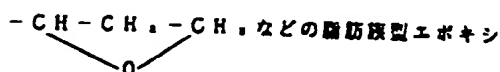
化水素基を示す。 R^3 は炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。 m は1～10の整数を示す。〕

上記において、 R^2 によって示される炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖又は分枝状のアルキレン基例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げる事ができる。また、 R^3 によって示される炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

$\text{[cyclohexane ring]}-\text{CH}_2-\text{[phenylene ring]}-\text{CH}_2-$ 基等を挙げる事ができる。

上記化合物(B)として、1分子中に、2個以上の脂環式エポキシ基を有するものを使用すると、このものとコロイダルシリカ(A)とを金属化合物(C)の存在下で反応させると、 [epoxide ring]

粘、ゲル化するので好ましくない。また、脂環式エポキシ基に代えて $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、



基を有する重合性不飽和基含有化合物を使用すると、該エポキシ基とコロイダルシリカ成分中のシラノール基との反応性が劣るためにコロイダルシリカ成分と不飽和基含有化合物成分との結合が十分行なわれず外観及び性能に優れた硬化被膜を得ることができない。

コロイダルシリカ(A)及び化合物(B)は要求される被膜性能に応じて適宜配合できるが、通常両者の固形分総合量でコロイダルシリカ(A)80～20重量%、好ましくは80～30重量%、化合物(B)20～80重量%、好ましくは20～70重量%の配合割合である。コロイダルシリカ(A)が20重量%より少なく、化合物(B)が80重量%より多いと硬度、耐熱性などの被膜性能が十分でなく、他方、コロイダルシ

リカ(A)が80重量%より多く、化合物(B)が20重量%より少ないと、被膜にヒビワレを生じたり、透明性が劣ったりするので好ましくない。

本発明樹脂(I)で使用する金属化合物(C)は、金属キレート及び金属アルコキシドから選ばれる少なくとも1種の化合物である。

金属キレートとしては、好ましくはアルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物の少なくとも1種が使用できる。金属キレート化合物としては、例えば特開平1-129060号記載のものが使用できる。具体的にはジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(イソプロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリ

ス(n-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオンルアセトナト)アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオンルアセトナト)アルミニウム、ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどが好適に挙げられる。

金属アルコキシドとしては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、リチウムなどの金属類に、アルコキシ基好ましくはC₁-₁₀アルコキシ基が結合した化合物が使用できる。これらの化合物は会合していても良い。具体的にはアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキ

シド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラ-n-ブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラ-tert-ブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-n-プロポキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-tert-ブトキシドなどが好適に挙げられる。

金属化合物(C)は、コロイダルシリカ(A)及び化合物(B)の固形分総合計100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で配合される。

本発明樹脂(I)は、例えばコロイダルシリカ(A)及び化合物(B)の混合溶液を金属化合物(C)の存在下で約40~130℃の反応温度で約1~10時間加熱を続けることによって得られる。

かくして得られる樹脂組成物中のコロイダルシリカ(A)成分はシラノール基を含有してもしなくても良い。

また、本発明樹脂(II)は、前記有機溶剤を含有する組成物を脱溶剤して粉末状の樹脂組成物として使用できる。

本発明硬化性組成物は前記樹脂(I)及び/又は樹脂(II)を必須成分として含有するものであって、このものを単独で使用するかもしくは下記硬化性組成物の如き、他のものと組合わせて使用することができる。またこれらのものは水、有機溶剤などの溶液もしくは粉末などいずれの形態であってもかまわない。

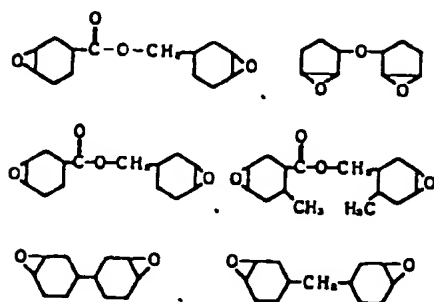
次に、前記樹脂(I)及び(II)を他のものと組合わせて用いる硬化性組成物について述べる。

樹脂(I)を用いた有機溶液の硬化性組成物においては、該樹脂(I)中にシラノール基を有さないものには、前記した以外のその他の活性エネルギー線重合性不飽和基含有樹脂、活性エネルギー線重合性不飽和基含有単量体の少なくとも1種のものを配合するか、または樹脂(I)中にシラノール基を有するものはシラノール基と反応す

る官能基を有する官能基含有化合物、又は更に上記その他の活性エネルギー線重合性不飽和基含有樹脂及び／又は単量体を配合したものが使用できる。

この他の樹脂としては、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。具体的にはエポキシアクリル系オリゴマー、ポリエステル系オリゴマー、ウレタンアクリル系オリゴマー、アクリル系オリゴマー、オリゴエステルアクリル系オリゴマー、エーテルアクリル系オリゴマー、ブタジエン系オリゴマー、スピラン環含有アクリル系オリゴマーなどのオリゴマーが好適に使用できる。このものは1分子中に平均1個以上の活性エネルギー線重合性不飽和基を有し、分子量100～20,000のものである。

単量体としては、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピ



などの化合物；前記化合物(B)の単独重合体もしくはその他のモノマー【例えば(メタ)アクリル酸を除く前記単官能モノマー】との共重合体；チソノックス201、同左206(以上、チソノ社製品、脂環式エポキシ樹脂)などの脂環式エポキシ化合物が好適に使用できる。上記以外にも脂環式エポキシ基を有さない脂肪族型エポキシ基含有化合物を使用することができるが、脂環式エポキシ基含有化合物と比べて反応性が劣るで脂環式エポキシ基含有化合物と併用して用いることが望ましい。シラノール基又は珪素に直接結合した加水分解性基(例えばアルコキシ基、アリー

ル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、スチレンなどの単官能ビニル単量体及びエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのジまたはトリエステル化物などが挙げられる。

上記官能基含有化合物は、シラノール基と反応する例えばエポキシ基、シラノール基、珪素に直接結合した加水分解性基、水酸基、イソシアネート基などから選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に少なくとも1個以上有するものである。該化合物を用いると活性エネルギー線照射による硬化反応と加熱による硬化反応とが同時に起こるので塗膜性能などが向上するという効果がある。

上記官能基含有化合物としては、従来から公知のものを適宜選択して使用できる。具体的には、エポキシ基を有する化合物としては

ルオキシ基、アシロキシ基など)を有する化合物としては、好ましくはシラノール基及び／又はアルコキシシラン基を有するものであって、具体的には特開昭62-197423号公報に記載のポリシロキサン系マクロモノマー、特開昭63-108049号公報に記載のアルコキシシラン基含有ビニル単量体などの単量体もしくは該単量体を必須成分として含有する重合体が好適に使用できる。水酸基を含有する化合物としては、例えばポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール、ポリウレタン系ポリオール及びこれらの変性ポリオールなどが好適に使用できる。イソシアネート基含有化合物は、例えば上記ポリオールにポリイソシアネート(例えばイソホロンジイソシアネートなど)をイソシアネート基を含有するように反応させたものが好適に使用できる。

また、上記硬化性組成物には、必要に応じて有機溶剤、例えば芳香族炭化水素類、アルコール

類、エーテル類、エステル類、ケトン類などのものを含有することができる。

樹脂(II)を用いた粉末の硬化性組成物においては、樹脂(II)中にシラノール基を有さないものには、前記その他の活性エネルギー重合性不飽和基含有樹脂から選ばれる粉末化が可能な樹脂を含有する粉末組成物、また樹脂(II)中にシラノール基を有するものには、前記官能基含有化合物から選ばれる粉末化が可能な化合物、又は更に前記その他の活性エネルギー重合性不飽和基含有樹脂から選ばれる粉末化が可能な樹脂を含有する粉末組成物である。

更に、水溶液の硬化性組成物においては、例えば樹脂(I)及び樹脂(II)を水性化が可能な樹脂を用いて水性化させたものが使用できる。水性化が可能な樹脂としては従来から公知のものを使用できる。具体的には特公昭52-21526号公報、特開昭62-262855号公報、特開昭64-4671号公報、特開昭64-4672号公報などに記載のカチオン性又はアニオン性基を

料、プラスチック、金属などの基材に適用することができる。

本発明硬化性組成物は、塗料、印刷インキ、封止剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト、メッキレジスト、刷版材、接着剤などに特に有用なものである。また、本発明硬化性組成物は被膜の硬度が高く、耐薬品性、付着性、耐熱性に優れた性質を有するので特に封止剤、電子部品の保護被膜、各種レジスト被膜として用いることが望ましい。

また、本発明硬化性組成物の水性化物を、例えばネガ又はポジ型アニオン性電着塗料及びネガ又はポジ型カチオン性電着塗料として用いてプリント配線用銅箔積層絶縁基板などを得ることができる。

(作用及び発明の効果)

本発明樹脂組成物は、特にコロイダルシリカ(A)成分中のシラノール基と化合物(B)中の樹脂式エポキシ基との反応において金属キレート又は金属アルコキシドを触媒として使用している

有する不飽和樹脂などが好適に使用できる。

本発明硬化性組成物において、その他の樹脂及び化合物などと組合わせて用いる場合にはコロイダルシリカ(A)成分が、該樹脂、化合物の固形分総量を基準として20~80重量%、好ましくは30~80重量%の割合で配合するのが望ましい。

本発明硬化性組成物には必要に応じて着色剤、分散剤、流動性調整剤などのものを添加することができる。

本発明硬化性組成物は電子線、紫外線、可視光線などの活性エネルギー線を照射することによって硬化させることができるが、紫外線及び可視光線を照射して硬化させる場合には、該組成物中に光重合開始剤(例えばベンゾイン類、アセトフェノン、ベンゾフェノン、パーオキサイド類)及び増感剤(例えばアミン類、アルキルホスフィン類、チオール類、色素類(キサントンエオシン、ケトクマリン類等)を配合する。

本発明硬化性組成物は、木材、紙、無機質材

ので両成分の結合が容易に行なえ、しかも重合性不飽和基が樹脂式エポキシ基を介してコロイダルシリカに導入されているので性能、仕上り性、透明性などに優れた被膜が得られる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。実施例及び比較例中の「部」及び「%」は重量基準である。

樹脂溶液①製造例

シリカゾルIPA-ST (商標名、日産化学工業社製、 固形分30%)	1000部
3,4エポキシシクロヘキシル メチルメタクリレート	150部
トリス(アセチルアセトナト) アルミニウム	0.5部
メトキシヒドロキノン	0.04部

上記原料を混合し攪拌しながら110℃で6時間反応させて固形分39%の溶液を得た。

樹脂溶液②製造例

シリカゾルNBA-ST (商標名、日産化学工業社製、 固形分20%)	1000部
--	-------

3, 4エポキシシクロヘキシル
メチルアクリレート 50部

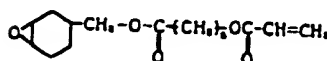
テトラキス(エチルアセトアセ
トナト)ジルコニウム 1部

ハイドロキノン 0.01部

上記原料を混合し攪拌しながら90℃で8時間
反応させて固形分24%の溶液を得た。

樹脂溶液③製造例

シリカゾールETC-ST 1000部
商標名、日産化学工業社製、
固形分20%)

 200部

トリス(エチルアセトアセター
トアルミニウム) 2部

ハイドロキノン 0.01部

上記原料を混合し攪拌しながら100℃で10
時間反応させ、固形分33%の溶液を得た。

樹脂溶液④

樹脂溶液①製造例において3, 4エポキシシ
クロヘキシルメチルメタクリレートをグリシジルメ
タクリレートに同部置き換えた以外は樹脂溶液①

実施例1において樹脂溶液①に換えて樹脂溶液
④を同部用いた以外は実施例1と同様にして被
膜を得た。該被膜は連続被膜を形成せず表面を
手でこすると粉末状となっててに落ちるものであ
った。

実施例2

樹脂溶液②1050部、トリメチロールプロパ
ントリアクリレート150部及びベンゾインエチ
ルエーテル20部の混合物を、リン酸亜鉛処理銅
板の表面に乾燥膜厚30μになるようにスプレー
塗装を行ない70℃で10分間加熱して溶剤を除
去したのち、5kvの高圧水銀灯で50cmの距離か
ら20秒間露光を行なって被膜を得た。該被膜は
ヒビクレなどの欠陥のない連続被膜であった。ま
た、該被膜は透明で、鉛筆硬度8H、ゴバン目付
数100/100(カッターで被膜面に1mmマス
を100個作り、セロファンテープを密着させて
急激に引きはなしたあとの被膜の付着状態を観察
した。残ったマス目の数/作ったマス目の数)で
良好であった。

製造例と同様の配合及び方法で製造を行なって固
形分39%の溶液を得た。

樹脂粉末①

樹脂溶液①を40℃で減圧乾燥を行なって微粉
末を得た。

樹脂粉末②

樹脂溶液④を40℃で減圧乾燥を行なって微粉
末を得た。

実施例1

樹脂溶液①1150部及びγ-ヒドロキシ
ソブチルフェノン15部を混合し、このものを
ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレ
ン共重合体)板の表面に乾燥膜厚20μになるよ
うにスプレー塗装を行ない、70℃で10分間加
熱して溶剤を除去したのち、5kvの高圧水銀灯で
30cmの距離から30秒間露光を行なって被膜を
得た。該被膜はヒビクレなどの欠陥のない連続被
膜であった。また、該被膜は透明でかつ鉛筆硬度
(JISK-5400)9Hで良好であった。

比較例1

比較例2

実施例2において樹脂溶液②1050部を樹脂
溶液④1150部に置き換えた以外は実施例2と
同様にして被膜を得た。該被膜は細かいヒビクレ
を生じ連続性に劣る被膜であった。また該被膜は
不透明でゴバン目付数0/100、鉛筆硬度(被
膜を鉛筆で引っかくと被膜がはがれ落ちた。)測
定不可能で悪いものであった。

実施例3

樹脂溶液①1200部及び2-メチル-1-
[4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノ
プロペン12部の混合物を、実施例2と同様の方
法で塗装、露光を行なって被膜を得た。該被膜は
ヒビクレなどの欠陥のない連続被膜であった。ま
た、該被膜は透明で、鉛筆硬度7H、ゴバン目付
数100/100で良好であった。

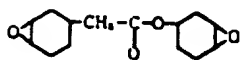
比較例3

実施例3において樹脂溶液①1200部をシリ
カゾールNBA-ST1000部に置き換えた以外
は実施例3と同様にして被膜を得た。該被膜は

不透明でゴバン目付量0/100鉛筆硬度(被膜がはがれ落ちた。)測定不可能で悪いものであった。

実施例4

樹脂粉末①450部、エポキシアクリルオリグマー(エピコート828「シェル化学社製」1モルに対してアクリル酸2モル反応させたもの)200部、2-ヒドロキシ-3-ベンジルオキシプロピルアクリレート及び



25部の混合物をボール

ミルで6時間分散を行なったものを1辺1cmの軟銅板製のマスに入れ、5kw高圧水銀灯で30cmの距離から40秒間露光したのち、140℃で60分間加熱し注型物を得た。該注型物を150℃で5時間及び-20℃で5時間のサーモサイクルを1サイクルとして50回繰返しサーモサイクルテストを行なった。その結果サーモサイクルテスト前後において全く変化がなく良好なものであった。

不
●ールを有する銅箔積層板上に乾燥膜厚30μになるように塗布し、70℃で10分間加熱して溶剤を除去したのち、ネガマスクを介して80w/cmの超高圧水銀灯を用いて50cmの距離から300mj/cmの光量で露光を行なったのち、現像液にて一定時間処理を行ない未露光部の被膜を剥がし取ったのち、残った被膜を140℃で30分間加熱して銅箔積層板上にレジスト膜パターンを形成した。得られた膜の性能結果を表-1に示した。

比較例5

実施例5において、樹脂溶液①150部をシリカゾルIPA-ST 130部に置き換えた以外は実施例5と同様にレジスト膜パターンを形成した。

比較例6

実施例5において、樹脂溶液①を樹脂溶液④に内置き換えた以外は実施例6と同様にレジスト膜パターンを形成した。

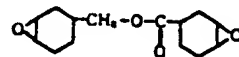
比較例5及び6の膜の性能試験結果をまとめて

比較例4

実施例4において樹脂粉末①を樹脂粉末②に内置き換えた以外は実施例4と同様にして注型物を得た。該注型物は実施例4と同様の方法でサーモサイクルテストを行なった結果10サイクルで注型物にヒビクレを生じた。

実施例5

エピコートE-180S70(商標名シェル化学社製、エポキシ樹脂)1100部をブチルセロソルブ1045部に溶解した樹脂溶液にヒドロキノン0.1部、アクリル酸288部を加えて100℃に加熱し酸価が5以下になるまで反応を続けたのち、70℃まで冷却を行ない、更にこのものにチオジグリコール122部、酢酸60部を加え、70℃で8時間反応を行なってアクリロイル基及び水酸基を含有する固形分60%樹脂溶液を得た。次に該樹脂溶液100部、樹脂溶液①150部、



15部及び

ベンゾインエチルエーテル5部の混合物をスルー

表-1に示した。

表-1

		実施例5	比較例5	比較例6
現像性	90°	○	○	○
	180°	○	○	○
指触乾燥性		○	○	○
ゴバン目付量性		100/100	50/100	60/100
耐酸性		○	△	△
耐ハンダメッキ性	3サイクル後の目視	異常なし	異常なし	異常なし
	6サイクル目視	4	フクレ	フクレ
	付着性	100/100	0/100	0/100
熱水浸漬後ゴバン目付量性		100/100	0/100	1/100

〔試験方法〕

現像性：現像液(1.5%Na₂CO₃水溶液)を25℃でスプレー圧2kg/cm²で

特開平3-237113(9)

露光後のレジスト膜上に所定時間(90秒と180秒)スプレーして行なった。

○スルホールの穴の中まで完全に現像できる。

○基板表面は完全に現像できる。

△基板表面にも現像出来ない箇所あるいは現像液による浸食、底面等により、面線の欠陥を生じる。

×ほとんど現像されない。

指触乾燥性：真空ラミネーターでフィルムを膜上に密着し露光後、

○フィルムが塗膜により全く汚染されない。

○フィルムが塗膜によりわずかに汚染される。

×フィルムが塗膜により明らかに汚染される

耐酸液性：IN-H₂SO₄中に60℃で1時間浸漬後目視により

○塗膜状態に全く変化のないもの。

○塗膜状態にわずかな膨潤、変色の認められるもの。

△塗膜状態に明らかな変色が認められるもの。

×塗膜が溶解ないしハクリしたもの。

耐ハンダメッキ性：JISC-6481の試験法に従いテストピースを260℃のハンダ浴に10秒フロートさせるのを1サイクルとし、目視により評価。

耐熱水浸漬後ゴバン目付着性：テストピースを80～90℃の熱水に1hr●浸漬した。

特許出願人(40)関西ペイント株式会社